

Влияние эффектов внутримолекулярных взаимодействий на возможность экстракционного разделения и концентрирования органических веществ

Зайдель А.В.¹, Лещев С.М.¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

E-mail: chem_bsu@mail.ru

Экстракция органических веществ в системе октан-вода позволяет в наибольшей степени использовать различия в энергии гидратации соединений, обладающий схожей структурой. Проблема предсказания разделения именно таких соединений, и в особенности изомеров, наиболее сложна для решения и чрезвычайно актуальна. Обнаруженные нами различия в константах распределения изомеров, превосходящие иногда два порядка, показывают важность учета эффектов внутримолекулярных взаимодействий для предсказания селективности экстракции и выбора оптимальной экстракционной системы.

Первым этапом наших исследований было создание банка данных по величинам инкрементов функциональных групп (I_f), которые использовались для расчета логарифмов констант распределения ($\lg P$) с помощью аддитивного метода:

$$\lg P_{\text{расч}} = \sum I_f$$

Инкременты углеводородных радикалов и функциональных групп рассчитывались по данным распределения углеводородов, монофункциональных алифатических и ароматических органических неэлектролитов [1].

Анализ величин инкрементов групп показывает, что нельзя говорить о гидрофильности или гидрофобности той или иной группы без указания того, в каком окружении она находится. Так, даже такие группы как кислород и азот, которые всегда считались сильно гидрофильными, находясь в связи с соответственно двумя и тремя ароматическими кольцами, имеют инкремент близкий к нулю.

Для полифункциональных соединений рассчитывалась величина отклонения экспериментальной и рассчитанной аддитивно константой распределения ($\Delta \lg P$):

$$\Delta \lg P = \lg P_{\text{эксп}} - \lg P_{\text{расч}}$$

Данная величина является наиболее удобной количественной мерой эффектов внутримолекулярных взаимодействий и может быть использована как поправка при расчете констант распределения других соединений, содержащих аналогичные фрагменты.

Созданный нами банк данных по величинам инкрементов групп позволяет не только достаточно точно предсказать возможность концентрирования гидрофобных веществ в органической фазе, но и позволяет учитывать влияние функциональных групп друг на друга в тех соединениях, для которых методы расчета дают сбой.

1. С. М. Лещев // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1597–1603.